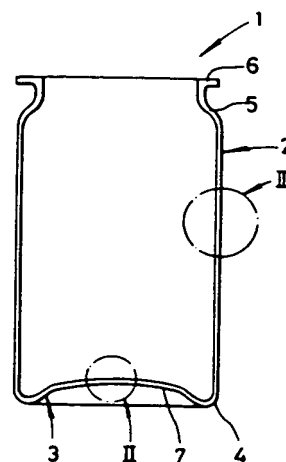


## (54) SHEAR SPUN CAN AND ITS PRODUCTION

(11) 58-25493 (A) (43) 15.2.1983 (19) JP  
 (21) Appl. No. 56-124038 (22) 10.8.1981  
 (71) TOUYOU SEIKAN K.K. (72) KATSUHIRO IMAZU(1)  
 (51) Int. Cl. C25D7/04//B21D22/28,B65D1/12

**PURPOSE:** To produce a shear spun can having excellent paint adhesiveness and corrosion resistance with a small quantity of tin plating by subjecting a tin-plated steel plate which is plated with tin at a fairly small quantity and has surface roughness in a constant range to drawing and shear-spinning.

**CONSTITUTION:** A tin plated steel plate which is plated with tin at a quantity fairly smaller than that of conventional blank materials, that is,  $0.05 \sim 2.80 \text{ g/m}^2$  and has  $0.2 \sim 4 \mu$  average surface roughness is subjected to drawing and shear-spinning between a punch and a die. The steel plate is shear-spinning at  $40 \sim 80\%$  rate. If desired, the tin plating layer on the surface in the end barrel part 2 of a can body 1 where the iron surface of a constant area ratio exposes is heat-treated whereby it is converted to a tin-iron alloy layer.

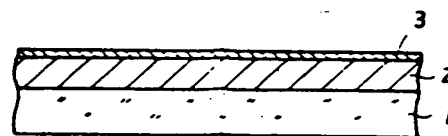


## (54) DISPLAY MEMBER FOR TIMEPIECE

(11) 58-25494 (A) (43) 15.2.1983 (19) JP  
 (21) Appl. No. 56-123195 (22) 6.8.1981  
 (71) DAINI SEIKOSHA K.K. (72) MASAYOSHI AOKI  
 (51) Int. Cl. C25D11/14,C23C13/02,C25D7/00,G04B19/06

**PURPOSE:** To improve the corrosion resistance of a titled member and to provide color tones having metallic gloss by plating Ta, Hf, Ti, Nb, etc. on the surface of a base plate, coloring these by an electrolytic coloring method and forming metallic oxides at the same time.

**CONSTITUTION:** Metals such as Ta, Hf, Ti, Nb are plated on the surface of a base plate of a dial or a pannel cover which is a display member for timepieces consisting of metals such as brass, German silver or the like, by methods suited for the respective methods, that is, a vacuum deposition method, an electroplating method, etc. Said plated plate is dipped in a soln. of oxalic acid, nitric acid, phosphoric acid, etc. and electric current is flowed in the soln. to electrolyze the surface; at the same time, the surface is oxidized by the effect of oxygen contained in the soln., thereby forming  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NbO}_2$ , etc. At the same instant, the thickness of the formed oxide film 3 is changed by regulating voltage and time properly, whereby desired color tones are obtained.

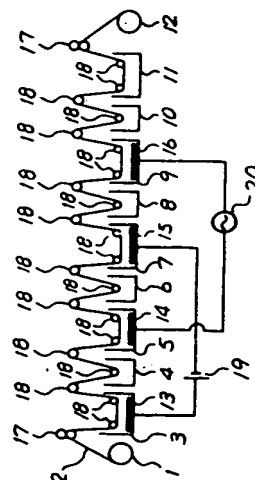


## (54) ELECTROLYTIC COLORING METHOD FOR ALUMINUM

(11) 58-25495 (A) (43) 15.2.1983 (19) JP  
 (21) Appl. No. 56-122629 (22) 5.8.1981  
 (71) MITSUBISHI KEIKINZOKU KOGYO K.K. (72) FUMIAKI YOKOYAMA(3)  
 (51) Int. Cl. C25D11/22

**PURPOSE:** To color Al electrolytically by advantageous and continuous anodization thereof by installing power feed tanks for supplying DC current for anodization and power feed tanks for supplying AC current for electrolytic coloring separately.

**CONSTITUTION:** The anode 13 of the 1st power feed 3 is connected via a DC current source 19 to the cathode 15 of an anodizing tank 7, and the electrode 14 of the 2nd power feed tank 5 is connected via an AC current power source 20 to the electrode of an electrolytic coloring tank 9. Continuous Al is moved in order of the tanks 3, 5, 7, 9, and is anodized in the tank 7 and is electrolytically colored in the tank 9. Tanks 4, 6, 8, 10 are respectively rinsing tanks. According to the above-mentioned method, the impurities deposited on the Al surface in the tank 3 are released in the tank 5 and therefore the carry over of the impurities into the tank 7 is considerably reduced. It is possible to increase the current density in the tank 7.



⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑯ 公開特許公報 (A)

昭58—25495

⑰ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 25 D 11/22

識別記号

庁内整理番号  
7141—4K

⑱ 公開 昭和58年(1983)2月15日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 3 頁)

① アルミニウムの電解着色方法

横浜市瀬谷区宮沢町1083番地18号

② 特 願 昭56—122629

③ 発 明 者 高田輝雄

④ 出 願 昭56(1981)8月5日

横浜市緑区しらとり台26番地4号

⑤ 発 明 者 横山文明

横浜市緑区つつじヶ丘3丁目3番地

⑥ 出 願 人 三菱軽金属工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

⑦ 発 明 者 大森健

横浜市緑区桜台26番地7号

⑧ 代 理 人 弁理士 長谷川一 外1名

⑨ 発 明 者 小田武彦

明 細 書

1 発明の名称

アルミニウムの電解着色方法

2 特許請求の範囲

- (1) 連続したアルミニウムを、第1および第2の給電槽、陽極酸化槽および電解着色槽を順次通過させ、第1の給電槽に設置した陽極と陽極酸化槽に設置した陰極とを直流電源を介して接続し、第2の給電槽に設置した電極と電解着色槽に設置した電極とを交流電源を介して接続することにより、アルミニウムを連続的に陽極酸化し、かつ電解着色することを特徴とするアルミニウムの電解着色方法。
- (2) 第1の給電槽にアルカリ性水溶液が収容されており、第2の給電槽に酸性水溶液が収容されていることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。
- (3) 第2の給電槽に硫酸水溶液が収容されていることを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項記載の方法。

3 発明の詳細な説明

本発明はアルミニウムの電解着色方法に関するものであり、特にアルミニウム帯板やアルミニウム線などの長く連続したアルミニウムを、連続的に陽極酸化および電解着色する方法に関するものである。

アルミニウム帯板を連続的に陽極酸化および電解着色することは公知である(特公昭53-34107号参照)。陽極酸化は通常、硫酸水溶液中で直流電流により行なわれ、電解着色は金属塩水溶液中で交流電流により行なわれる。アルミニウムへの電流の供給は、アルミニウムと接触する給電子により直接的に行なうか、又は給電槽に設置した電極を介して間接的に行なわれる。給電子の使用はアルミニウム帯板に傷をつける恐れがあり、また大容量の電流の給電が困難であるので、一般には給電槽で間接的に給電するのが好ましい。

本発明者らは給電槽を用いる給電方法について検討した結果、陽極酸化用の直流電流を供給

するための給電槽と、電解着色用の交流電流を供給するための給電槽とを別個に設置することが有利であることを見出し、本発明に到達した。

すなわち本発明は、連続したアルミニウムを、第1および第2の給電槽、陽極酸化槽および電解着色槽を順次通過させ、第1の給電槽に設置した陽極と陽極酸化槽に設置した陰極とを直流電源を介して接続し、第2の給電槽に設置した電極と電解着色槽に設置した電極とを交流電源を介して接続することにより、アルミニウムを連続的に陽極酸化し、かつ電解着色することを特徴とするアルミニウムの電解着色方法を要旨とするものである。

本発明について更に詳細に説明すると、第1図は本発明方法で使用する陽極酸化—電解着色装置の一例である。

第1給電槽(3)の陽極(3a)は、直流電流源(4)を介して、陽極酸化槽(7)の陰極(7a)と接続されている。一方、第2給電槽(5)の電極(5a)は、交流電流源(6)を介して、電解着色槽(9)の電極(9a)と接続されて

いる。従つて、第1給電槽(3)、第2給電槽(5)、陽極酸化槽(7)および電解着色槽(9)の順に移動するアルミニウム(2)には、陽極酸化槽(7)で直流電流による陽極酸化が行なわれ、次いで着色電解槽(9)で交流電流による電解着色が行なわれる。陽極酸化槽(7)および電解着色槽(9)の操作条件は、製品に要求される特性に応じて、浴組成も含めて、公知の範囲から任意に選択することができる。

本発明方法では、アルミニウム(2)は陽極酸化用の直流電流を供給する第1給電槽(3)と、電解着色用の交流電流を供給する第2給電槽(5)という独立した2個の給電槽を順次通過する。このようにそれぞれの給電槽を独立させることは、以下のような利点を有している。

先ず第1に、給電槽中で陽極と対向しているアルミニウムは負に帯電するので、給電槽中の金属イオン等がアルミニウム表面に析出したり、吸着したりする傾向がある。従つて特公昭53-34107の如く給電槽が1個の場合には、アル

- 3 -

ミニウム表面に析出、吸着した不純物が、そのまま陽極酸化槽に持込まれてしまう。これに対し、本発明方法によれば、表面に不純物が析出、吸着したアルミニウムは、第2給電槽で交流電圧の作用の下にこれらの不純物を浴中に放出するので、不純物の陽極酸化槽への持込みが著しく減少する。

第2に、陽極酸化をうけていないアルミニウムが陽極酸化槽に入ると、浴とアルミニウムとの接触点に電流が集中し、アルミニウム表面に焼けや不均一な陽極酸化皮膜を生ずることがある。この現象は生産性を高めるために陽極酸化槽での電流密度を大きくすると著しくなることが知られており、その回避策が種々検討されている。これに対し本発明方法によれば、第2給電槽に硫酸等の陽極酸化皮膜を生成し得る給電浴を入れておくことにより、アルミニウムに第2給電槽で交流陽極酸化皮膜を生成させることができる。このようにすると、陽極酸化槽に入るアルミニウムには既に薄い陽極酸化皮膜が

形成されているので、浴とアルミニウムとの接触点への電流集中が緩和され、陽極酸化槽での電流密度を大きくすることができる。

本発明方法によりもたらされるこのような利点は、第1給電槽および第2給電槽の給電浴が同一であつても異なつていても実現される。給電浴として最も一般的に用いられるのは3~40多程度の硫酸水溶液である。所望ならば他の給電浴、例えば3~40多程度の磷酸水溶液、2~10多程度のしゅう酸水溶液、クロム酸水溶液、1~10多程度の水酸化ナトリウム水溶液や磷酸ナトリウム水溶液等を用いることもできる。

第3に本発明方法では、第1給電浴に1~10多程度の水酸化ナトリウムや磷酸ナトリウム等のアルカリ性水溶液を、第2給電浴に3~40多程度の硫酸または硝酸水溶液等の酸性水溶液を用いることにより、給電と同時にアルカリ脱脂および中和を行なうことができる。この方法によれば、アルミニウムの陽極酸化の前処理と

- 5 -

- 6 -

して必要なアルカリ脱脂および中和の工程を省略することができ、装置が簡略化される。

以下に実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

#### 実施例 1

第1図に示したと同じ槽配列および結線の装置を用いて、アルミニウム帯板（アルミニウム純度99.5%、幅300mm、厚さ0.6mm）を0.3m/分で移動させ、連続的に陽極酸化—電解着色を行なつた。

第1給電槽には30%硫酸水溶液を入れ、25℃、電流密度6A/dm<sup>2</sup>で4.5分間給電した。第2給電槽にも30%硫酸水溶液を入れ、25℃、電流密度2A/dm<sup>2</sup>で1.6分間給電した。陽極酸化槽には30%硫酸水溶液を入れ、30℃、電流密度4.5A/dm<sup>2</sup>で6分間陽極酸化した。電解着色槽には硫酸ニッケル30g/L、硫酸第1錫10g/Lの水溶液を入れ、25℃、電流密度0.8A/dm<sup>2</sup>で4分間電解着色した。

各槽の電極としては、電解着色槽に炭素板を用いた以外はすべて鉛板を用いた。

以上の如く操作することにより、光沢のあるブロンズ色に着色したアルミニウム板が得られた。

#### 実施例 2

アルミニウム帯板の移動速度を0.45m/分とし、第1給電槽に30%水酸化ナトリウム水溶液を入れ、かつ第1給電槽と陽極酸化槽での電流密度を50%増加させた以外は実施例1と同様にして陽極酸化—電解着色を行ない、淡いブロンズ色に着色されたアルミニウム板を得た。

#### 4 図面の簡単な説明

第1図は本発明方法で用いる陽極酸化—電解着色装置の1例の模式図である。

1：アンコイラー、2：アルミニウム帯板、3：第1給電槽、4, 6, 8, 10：水洗槽、5：第2給電槽、7：陽極酸化槽、9：電解着色槽、11：封孔処理槽、12：リコイラー、13, 14, 15, 16：電極、17：駆動ローラー、18：支持

- 7 -

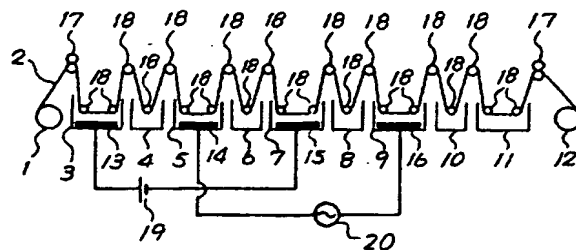
- 8 -

ローラー、19：直流電源、20：交流電源

特許出願人 三菱軽金属工業株式会社  
代理人 弁理士 長谷川

ほか/名

第1図



- 9 -

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

**COPY**

PUBLICATION NUMBER : 58025495  
PUBLICATION DATE : 15-02-83

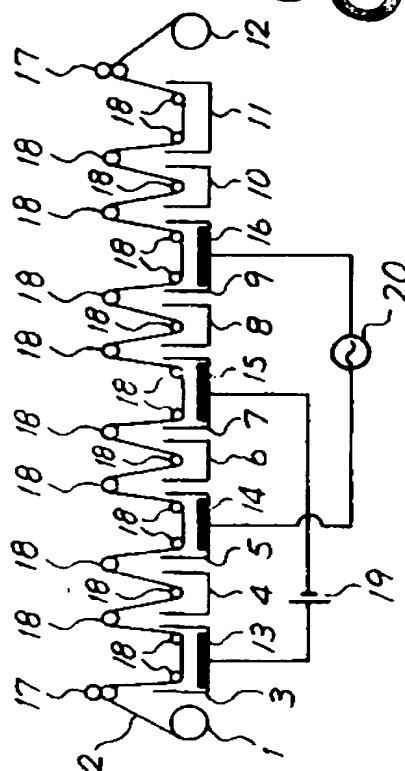
APPLICATION DATE : 05-08-81  
APPLICATION NUMBER : 56122629

APPLICANT : MITSUBISHI KEIKINZOKU KOGYO KK;

INVENTOR : TAKADA TERUO;

INT.CL. : C25D 11/22

TITLE : ELECTROLYTIC COLORING METHOD  
FOR ALUMINUM



**ABSTRACT :** PURPOSE: To color Al electrolytically by advantageous and continuous anodization thereof by installing power feed tanks for supplying DC current for anodization and power feed tanks for supplying AC current for electrolytic coloring separately.

CONSTITUTION: The anode 13 of the 1st power feed 3 is connected via a DC current source 19 to the cathode 15 of an anodizing tank 7, and the electrode 14 of the 2nd power feed tank 5 is connected via an AC current power source 20 to the electrode of an electrolytic coloring tank 9. Continuous Al<sub>2</sub> is moved in order of the tanks 3, 5, 7, 9, and is anodized in the tank 7 and is electrolytically colored in the tank 9. Tanks 4, 6, 8, 10 are respectively rinsing tanks. According to the above-mentioned method, the impurities deposited on the Al surface in the tank 3 are released in the tank 5 and therefore the carry over of the impurities into the tank 7 is considerably reduced. It is possible to increase the current density in the tank 7.

COPYRIGHT: (C)1983,JPO&Japio